

本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

10/509893  
PCT/JP03/04095  
01 OCT 2004  
31.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 4月 3日

出 願 番 号  
Application Number:

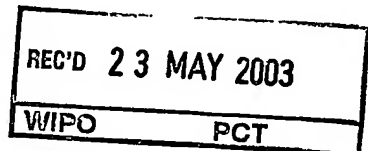
特願2002-101857

[ST.10/C]:

[JP2002-101857]

出 願 人  
Applicant(s):

星光PMC株式会社  
株式会社トクヤマ

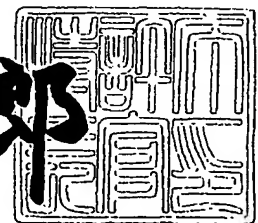


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033826

【書類名】 特許願

【整理番号】 02F03

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D21H 17/56

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台2-3-37 日本ピー・エム・シー株式会社内

【氏名】 小菅 雅徳

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台2-3-37 日本ピー・エム・シー株式会社内

【氏名】 小川 正富

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内

【氏名】 古賀 義明

【特許出願人】

【識別番号】 000109635

【氏名又は名称】 日本ピー・エム・シー株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【代理人】

【識別番号】 100087594

【弁理士】

【氏名又は名称】 福村 直樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012069

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9803098

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紙の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪酸ソーダ水溶液と鉍酸との反応によって得られ、 $\text{SiO}_2$ 濃度 [C] が  $20 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $25^\circ\text{C}$  で測定される粘度が  $0.125 \times [\text{C}] \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上で且つ  $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下のシリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物とをパルプスラリーに添加して抄紙することを特徴とする紙の製造方法。

【請求項2】  $25^\circ\text{C}$  で測定される粘度が  $0.15 \times [\text{C}] \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上で且つ  $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下のシリカゾルを使用する請求項1記載の紙の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のシリカゾルを含有することを特徴とする歩留り向上剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紙の新規な製造方法及び歩留り向上剤に関し、詳しくは、微細繊維や填料の歩留りを著しく向上させることが可能な紙の製造方法及びその製造方法に使用することのできる歩留り向上剤である。

【0002】

【従来の技術】

紙の製造工程において、その生産性を高めるために、製紙工程のパルプスラリー中の微細繊維や填料等の歩留りを向上させることが強く要求されている。

【0003】

一方、紙を抄造する際、系外に排出する水を減少させるためにパルプスラリーの調製に白水を循環使用するクローズド化策が進められている。このクローズド化においては、抄紙後の白水を処理して再使用するので、製紙工程で紙中に歩留らずに白水中に残される微細繊維及び填料をできる限り少なくすることが重要となる。

【0004】

上記微細繊維及び填料をより多く紙中に歩留めるために、シリカゾルとカチオ

ン性又はアニオン性の高分子アクリルアミド系化合物等の添加剤とを歩留り向上剤としてパルプスラリーに添加する方法が種々提案されている。

【0005】

例えば、

- ① 填料内添紙におけるカチオン性澱粉とコロイド状ケイ酸の使用（特開昭57-51900号公報）
  - ② カチオン又は両性炭水化物とアルミニウム変性コロイド状ケイ酸の使用（特開平2-19238号公報）
  - ③ カチオン性（メタ）アクリルアミド系化合物とコロイド状ケイ酸の使用（特開昭62-15391号公報）
  - ④ カチオン性ポリアクリルアミド系歩留り向上剤と珪酸アルミニウム又はアルミニウム変性コロイド状ケイ酸の使用（特表昭63-500190号公報）
  - ⑤ カチオン性アクリルアミド系化合物又はポリエチレンイミン等の歩留り向上剤とポリアルミニウム化合物及びコロイド状ケイ酸、アルミニウム変性コロイド状ケイ酸の使用（特表平1-502519号公報）
  - ⑥ カチオン性ポリアクリルアミド系歩留り向上剤を含むカチオン性合成化合物、アルミネート、及び無機コロイドの使用（特開平2-99692号公報）
  - ⑦ アルミニウム化合物、陽イオン重合体歩留り向上剤、及び比表面積が $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の重合体珪酸の使用（特公平6-11957号公報）
  - ⑧ 水溶性陽イオンポリマーと水溶性ポリシリケート微細ゲルの使用（特開平2-229297号公報）
- 等が挙げられる。

【0006】

上述のシリカゾルと添加剤とからなる組成物を歩留り向上剤として使用する方法を採用することにより抄紙時の歩留り向上効果はある程度認められるものの、十分ではなく、未だ改良の余地があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、パルプスラリーにシリカゾルとカチオン性及び

／又は両性化合物とを含有する組成物を歩留り向上剤として添加して抄紙する紙の製造方法において、該パルプスラリー中の微細繊維及び填料等に対しても極めて高い歩留り効果を奏することが可能な方法を提供することにある。

#### 【0008】

また、本発明の他の目的は、前記方法に好適に使用することのできる歩留り向上剤を提供することにある。

#### 【0009】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定の濃度と粘度とを有するシリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物とを併用することにより、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0010】

即ち、本発明は、珪酸ソーダ水溶液と鉍酸との反応によって得られ、 $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  が  $20 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $25^\circ\text{C}$  で測定される粘度が  $0.125 \times [C] \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上、好ましくは  $0.15 \times [C] \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上で、且つ  $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下のシリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物とをパルプスラリーに添加して抄紙することを特徴とする紙の製造方法である。

#### 【0011】

尚、本明細書において、シリカゾルの粘度は東京計器製造所製 BL 型粘度計を使用して No. 1 ローター、回転数  $60 \text{ rpm}$  及び  $25^\circ\text{C}$  の測定条件にて測定した値である。

#### 【0012】

他の本発明は、珪酸ソーダ水溶液と鉍酸との反応によって得られ、 $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  が  $20 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $25^\circ\text{C}$  で測定される粘度が  $0.125 \times [C] \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上、好ましくは  $0.15 \times [C] \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上で、且つ  $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下のシリカゾルを含有することを特徴とする歩留り向上剤である。

#### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

### ＜シリカゾル＞

本発明において、パルプスラリーに添加するシリカゾルは、珪酸ソーダ水溶液と鉍酸との反応によって得られ、 $\text{SiO}_2$ 濃度[C]が $20 \sim 50 \text{ g/L}$ 、好ましくは、 $20 \sim 40 \text{ g/L}$ 、 $25^\circ\text{C}$ で測定される粘度が $0.125 \times [\text{C}] \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、好ましくは、 $0.15 \times [\text{C}] \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上で且つ、 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが極めて重要である。

#### 【0014】

即ち、本発明で使用するシリカゾルの粘度が $0.125 \times [\text{C}] \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より低い場合、後で詳述するカチオン性化合物及び／又は両性化合物と共にパルプスラリーに添加しても、歩留り効果が向上せず、本発明の目的を達成することができない場合がある。また、シリカゾルの粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より高い場合、シリカゾルの保存安定性が低下するばかりでなく、歩留り効果も頭打ちとなり、経済的に不利となる。

#### 【0015】

上記のように本発明のシリカゾルの粘度は、従来の歩留り向上剤として使用されていたシリカゾルに対して高いことに特徴がある。即ち、従来使用されていたシリカゾルの粘度は高くとも $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度である。

#### 【0016】

本発明において使用されるシリカゾルの高い粘度は、従来のシリカゾルに比べてシリカの重合がより進み、数珠状の構造が増大したことによるものと推定される。そして、該数珠状の構造を有するシリカにより、カチオン性化合物及び／又は両性化合物と共にパルプスラリーに添加した場合、高い歩留り効果を示すものと推定される。

#### 【0017】

本発明のシリカゾルの高い粘度は、下記の製造方法に示されるように、高濃度のシリカゾルを製造してこれを熟成する工程を経ることによって得ることが可能であり、従来のコロイド状シリカ、或いはイオン交換樹脂によって得られる比較的低い $\text{SiO}_2$ 濃度のシリカゾルを熟成しても、粘度の上昇は小さく、本発明のシリカゾルを得ることが困難である。

## 【0018】

本発明において使用するシリカゾルの製造方法は特に制限されるものではないが、 $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  が  $100 \sim 200 \text{ g/L}$  のシリカゾルを温度  $20 \sim 40^\circ\text{C}$  で熟成（第1段熟成）した後、水で希釈して  $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  を  $20 \sim 50 \text{ g/L}$  に調製する方法が好適である。

## 【0019】

また、上記方法によって得られたシリカゾルを更に  $5 \sim 40^\circ\text{C}$  で熟成（第2段熟成）すればシリカの重合がより進み、歩留り効果が一層向上する。

## 【0020】

上記第1段熟成における  $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  が  $100 \text{ g/L}$  以下の場合、熟成、希釈後の重合が進まず、得られるシリカゾルの歩留り効果が低下することがある。又、 $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  が  $200 \text{ g/L}$  以上になるとゲル化が起こり易くなり、粘度の制御が困難となることがある。

## 【0021】

また、前記第1段熟成において、熟成は、粘度が  $0.06 \times [C] \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上で、 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であることが好ましく、かかる粘度とするための熟成時間は、一般的には、 $30 \sim 200$  分、特に好ましくは、 $60 \sim 200$  分である。

## 【0022】

また、前記第2段熟成において、熟成は、最終のシリカゾルの粘度とすればよい。即ち、 $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  が  $20 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $25^\circ\text{C}$  で測定される粘度が  $0.125 \times [C] \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上で、 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下である。

## 【0023】

本発明において、 $\text{SiO}_2$  濃度  $[C]$  のシリカゾルの調製は、鉍酸と珪酸ソーダ水溶液とを混合し反応させる方法が好適であり、これらの鉍酸及び珪酸ソーダ水溶液は、次に示すものが好適に使用される。

## 【0024】

即ち、鉍酸は、例えば、硫酸、塩酸等が挙げられ、特に硫酸が好適に用いられる。また、鉍酸の濃度は特定のシリカゾルを製造するためには、 $100 \text{ g/L} \sim$



250 g/L が好ましく、更に好ましくは 150 g/L ~ 220 g/L である。

【0025】

また、珪酸ソーダ水溶液は、一般式  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  のモル比が 2.5 ~ 4.0 であって、 $\text{SiO}_2$  濃度が 100 ~ 300 g/L が好ましく、更に好ましくは 200 ~ 290 g/L である。

【0026】

また、上記鉍酸及び珪酸ソーダ水溶液とを反応せしめて、均一で濃度が高いシリカゾルを製造するために有効な方法として、図 1 に示すような、二つの原料供給管 1, 2 の合流部 3 を有し、該合流部にて一つの排出管 4 と連結してなる Y 字型の反応装置を使用し、鉍酸及び珪酸ソーダ水溶液をそれぞれ二つの原料供給管より同時に供給して衝突反応させ、排出管より取り出す方法が最適である。

【0027】

また、上記 Y 字型の反応装置は、原料供給管内を流通する流体の流速を速め、衝突反応を十分行わせるため、それぞれの供給管に絞り部 1a, 2a を設けることが好ましい。

【0028】

前記方法において、原料供給管に各々供給される鉍酸と珪酸ソーダ水溶液との流速は 10 m/秒以上であることが好ましい。また、衝突により反応した反応生成物が合流部より 1 m/秒以上の流速で排出されるようにすることが好ましい。

【0029】

また、上記鉍酸と珪酸ソーダ水溶液との中和は、反応液温度が 20 ~ 40℃、中和率が 1.05 ~ 1.5、pH は 1.3 ~ 2.0 程度である。

【0030】

＜カチオン性化合物及び／又は両性化合物＞

次に本発明に用いられるカチオン性化合物及び／又は両性化合物について説明する。

【0031】

本発明に使用するカチオン性化合物としては、例えば①カチオン性澱粉、②カチオン性アクリルアミド系化合物、③一種又は二種以上のカチオン性単量体を重

合することにより得られる高カチオン性重合体、④アミン-エピハロヒドリン樹脂、及び⑤ポリアミドポリアミン-エピハロヒドリン樹脂が挙げられ、また本発明に使用する両性化合物としては、例えば⑥両性澱粉、及び⑦両性アクリルアミド系化合物等が挙げられる。本発明においては、カチオン性化合物及び／又は両性化合物として、前記①～⑦から選択される一種のグループに属する一種又は複数種の化合物を使用することができるし、また、前記①～⑦から選択される二種以上のグループそれぞれに属する一種又は二種以上の化合物を使用することができる。

### 【0032】

#### ①カチオン性澱粉

本発明に使用するカチオン性澱粉としては、通常の澱粉、例えばとうもろこし澱粉、もちとうもろこし澱粉、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉等をカチオン化剤でカチオン化することにより製造することができる。その際のカチオン化剤としては、ジメチルアミノエチルクロライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド等が用いられ、カチオン性基の置換度は0.01～1.0、好ましくは0.02～0.5である。

### 【0033】

#### ②カチオン性アクリルアミド系化合物

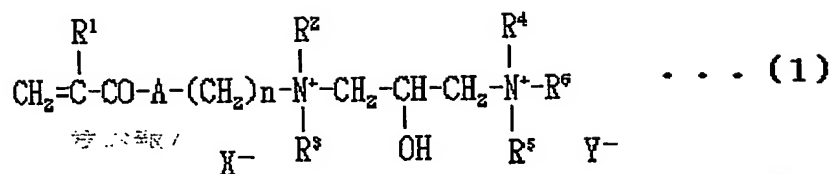
本発明に使用するカチオン性アクリルアミド系化合物としては、カチオン性単量体とアクリルアミド類とを共重合させて得られる共重合体、アクリルアミド系化合物のホフマン転位、マンニッヒ変性又はポリアミンによるアミド交換反応により得られる反応生成物を挙げることができる。

### 【0034】

本発明に使用するカチオン性アクリルアミド系化合物を得る方法としては、カチオン性単量体とアクリルアミド類とを共重合させる方法が挙げられる。ここで用いられるカチオン性単量体としては、下記一般式(1)、(2)、(3)で示される化合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、及びジアリルアミン等が挙げられ、これらは単独でも用いられるが二種以上を併用することができる。

【0035】

【化1】

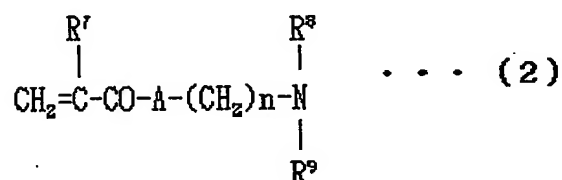


【0036】

(但し、式中、Aは酸素又は-NH-、nは2～4の整数、 $R^1$ はH原子又はメチル基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び $R^6$ は同一又は異なる炭素数1～3の低級アルキル基、 $X^-$ 及び $Y^-$ は同一又は異なるアニオン性基を示す。)

【0037】

【化2】

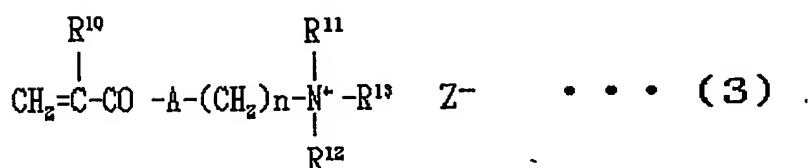


【0038】

(但し、式中、Aは酸素又は-NH-、nは2～4の整数、 $R^7$ はH原子又はメチル基、 $R^8$ 及び $R^9$ は同一又は異なる炭素数1～3の低級アルキル基を示す。)

【0039】

【化3】



【0040】

(但し、式中、Aは酸素又は $\text{-NH-}$ 、 $n$ は2～4の整数、 $R^{10}$ はH原子又はメチル基、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は同一又は異なる炭素数1～3の低級アルキル基、 $R^{13}$ は低級アルキル基又はベンジル基、 $Z^-$ はアニオン性基を示す。)

前記一般式(1)に対応するカチオン性単量体としては、2-ヒドロキシ-N, N, N', N'-ペンタメチル-N'-(3-(メタ)アクリロイルアミノプロピル)-1, 3-プロパンジアンモニウムジクロライド、2-ヒドロキシ-N-ベンジル-N, N-ジエチル-N', N'-ジメチル-N'-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-1, 3-プロパンジアンモニウムジブロマイドなどが挙げられる。

#### 【0041】

上記一般式(2)に属するカチオン性単量体としては、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

#### 【0042】

また、上記一般式(3)に属するカチオン性単量体としては、上記一般式(1)で示されるカチオン性単量体を適当な4級化剤、例えばアルキルハライド、ジアルキルカーボネート、アルキルトシレート、アルキルメシレート、ジアルキル硫酸、ベンジルハライドなどにより4級化することにより得られ、例えばN-エチル-N, N-ジメチル-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アンモニウムブロマイド、N-ベンジル-N, N-ジメチル-(3-(メタ)アクリロイルアミノプロピル)アンモニウムクロライド等が挙げられる。

#### 【0043】

さらには、前記のように一般式(2)に属するカチオン性単量体を前記4級化剤により4級化してからアクリルアミド類と重合反応を行うのみならず、アクリルアミド類と上記一般式(2)に属するカチオン性単量体等を重合反応させる途中又は重合反応後に上記4級化剤を用いて4級化することもできる。この場合全部を4級化しても良いが、一部を4級化しても良い。

#### 【0044】

本発明においては、上記一般式(1)、(2)、(3)で表されるカチオン性

単量体のほかに、他のカチオン性単量体を用いることもできる。

【0045】

本発明で用いるカチオン性アクリルアミド系化合物に用いるアクリルアミド類としては、アクリルアミド、メタクリルアミドが挙げられる。また、これらの他にアクリルアミド類としては、N-エチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等のN置換低級アルキルアクリルアミド等が挙げられ、これらを一種又は二種以上併用することができる。また、カチオン性単量体の水溶性を阻害しない程度に非イオン性単量体であるアクリルニトリル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル等を併用することができる。

【0046】

上記カチオン性単量体は、全単量体即ちカチオン性単量体とアクリルアミド類との全量に対し0.5～90モル%用いられ、好ましくは5～50モル%である。

【0047】

本発明に用いられるマンニツヒ変性アクリルアミド系化合物は、アクリルアミド系化合物をホルムアルデヒド及びアミン類を用いて常法によりマンニツヒ変性することにより得られる。

【0048】

アクリルアミド系化合物としては、前記のカチオン性アクリルアミド系化合物を使用することができる。上記マンニツヒ反応に用いられるアミン類として代表的なものとして、ジメチルアミン、ジエチルアミンのような脂肪族2級アミンが挙げられるが、さらに公知の1級アミンを併用しても良い。マンニツヒ変性率としては1モル%以上、好ましくは、10モル%以上が適当である。マンニツヒ変性率が、1モル%未満では十分な濾水性向上効果が得られない場合がある。なお、マンニツヒ変性率とは、アクリルアミド系化合物中のアミド基に対して用いられるホルムアルデヒド及びアミン類のモル%を示すものである。

【0049】

③高カチオン性重合体

本発明に用いられる高カチオン性重合体に用いられるカチオン性単量体としては、前記カチオン性アクリルアミド系化合物に用いたカチオン性単量体が挙げられ、これらは単独でも用いられるが、二種以上を併用することもできる。なお、カチオン性単量体は90モル%以上使用していればよく、10モル%以下の範囲でアクリルニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸メチルエステル、及び(メタ)アクリル酸エチルエステル等の非イオン性単量体、アクリル酸、及びメタクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びシトラコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、並びにスチレンスルホン酸、及びビニルスルホン酸などの不飽和スルホン酸及びそれらの塩類、例えばナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩等のアニオン性単量体を使用してもよい。

【0050】

#### ④アミン-エピハロヒドリン樹脂

本発明に用いられるアミン-エピハロヒドリン樹脂としては、アミン類とエピハロヒドリンとを反応させることにより得られる。アミン類として用いることのできるアミンは、分子中に少なくとも1個のエピハロヒドリンと反応可能なアミノ基を有するアミンであれば特に制限はないが、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンよりなる群から選択された一種以上のアミンが好ましい。前記アミン類は、少なくとも一種類の第二級アミンを含有してもよく、又、前記第二級アミンと、第二級アミン以外のアミン類、例えば、第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンよりなる群から選択された一種以上のアミン（以下「第一級アミン等」という）とを含有してもよい。前記第二級アミンとしては、例えば脂肪族第二級アミン、芳香族第二級アミン、脂環式第二級アミン、及び環式第二級アミンが挙げられ、中でも脂肪族第二級アミンを好ましい例として挙げることができる。これらの第二級アミンは、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用してもよい。脂肪族第二級アミンとしては、例えば炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のフェニルアルキル基を有するジアルキルアミンが挙げられ、具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチ

ルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルオクチルアミン、メチラウリルアミン、及びジベンジルアミン等が挙げられる。これらのジアルキルアミンの内では、ジメチルアミン及びジエチルアミンが特に好ましい。芳香族第二級アミンとしては、例えば炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のフェニルアルキル基が窒素原子に結合してなる、N-アルキルアニリン、N-アルキルトルイジン、若しくはN-アルキルナフチルアミン等が挙げられ、具体的には、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N-ブチルアニリン、N-ペンチルアニリン、N-ヘキシルアニリン、N-オクチルアニリン、N-デシルアニリン、N-ラウリルアニリン、N-ベンジルアニリン、N-メチルトルイジン、N-エチルトルイジン、N-プロピルトルイジン、N-ブチルトルイジン、N-ペンチルトルイジン、N-ヘキシルトルイジン、N-オクチルトルイジン、N-デシルトルイジン、N-ラウリルトルイジン、N-ベンジルトルイジン、N-メチルナフチルアミン、N-エチルナフチルアミン、N-プロピルナフチルアミン、N-ブチルナフチルアミン、N-ペンチルナフチルアミン、N-ヘキシルナフチルアミン、N-オクチルナフチルアミン、N-デシルナフチルアミン、N-ラウリルナフチルアミン、及びN-ベンジルナフチルアミン等が挙げられる。これらのN-アルキルアニリンの内、とくにN-メチルアニリン及びN-エチルアニリンが好ましい。芳香族第二級アミンとして、他には、芳香環が窒素原子に2個結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、ジフェニルアミン、N-フェニル-*o*-トルイジン、N-フェニル-*m*-トルイジン、N-フェニル-*p*-トルイジン、N-トルイル-*o*-トルイジン、N-トルイル-*m*-トルイジン、N-トルイル-*p*-トルイジン、N-フェニルアミノピリジン、N-トルイルアミノピリジン、N-フェニルナフチルアミン、及びN-トルイルナフチルアミン等を挙げることができる。これらのアミンの内では、ジフェニルアミンが特に好ましい。脂環式第二級アミンとしては、炭素環が窒素原子に1個又は2個結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-プロピルシクロヘキシルアミン、N-ブチルシクロヘキシルアミン、N-ヘキシルシクロヘキシルアミン、N-オクチルシクロヘキシルアミン、N-デシ

ルシクロヘキシルアミン、及びN-ラウリルシクロヘキシルアミン等のN-アルキルシクロヘキシルアミン、N-メチルシクロオクチルアミン、N-エチルシクロオクチルアミン、N-プロピルシクロオクチルアミン、N-ブチルシクロオクチルアミン、N-ヘキシルシクロオクチルアミン、N-オクチルシクロオクチルアミン、N-デシルシクロオクチルアミン、及びN-ラウリルシクロオクチルアミン等のN-アルキルシクロオクチルアミン、並びにジシクロヘキシルアミン及びジシクロオクチルアミン等のジシクロアルキルアミンを挙げることができる。これらの脂環式第二級アミンの内では、ジシクロヘキシルアミンが特に好ましい。環式第二級アミンとしては、ピペラジン、ピペリジン、メチルピペリジン等が挙げられる。前記第一級アミン等については以下の通りである。

#### 【0051】

第一級アミン等として使用し得る第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンについては以下の通りである。第一級アミン類としては、例えば、脂肪族第一級アミン、芳香族第一級アミン、及び脂環式第一級アミンを挙げることができ、これらの第一級アミンは、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用してもよい。脂肪族第一級アミンとしては、例えば炭素数1~20のアルキル基又は炭素数7~20のフェニルアルキル基が窒素原子に結合してなる第一級アミンを挙げることができ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、アリルアミン、N-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、2-ペンタンアミン、ヘキシルアミン、2-アミノヘキサン、3-アミノヘキサン、モノオクチルアミン、及びベンジルアミンを挙げることができる。これらの脂肪族第一級アミンの内では、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、N-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、及びtert-ブチルアミンが特に好ましい。芳香族第一級アミンとしては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、又は複合芳香環が窒素原子に結合してなる第一級アミンを挙げることができ、具体的には、アニリン、トルイジン、ビフェニルアミン、ナフチルアミン、アミノピリジン、アミノピコリン等が挙げられる。脂環式第一級アミン類としては、窒素原子に炭素環が結合してなる第一級アミンであり、具体的にはシ



クロヘキシルアミン、シクロオクチルアミン等が挙げられる。第三級アミン類としては、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、脂環式第三級アミンを挙げることができ、これらの第三級アミンは、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用してもよい。脂肪族第三級アミンとしては、例えば炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のフェニルアルキル基が窒素原子に3個結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリー-N-ブチルアミン、トリー-sec-ブチルアミン、トリー-tert-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、及びトリベンジルアミンを挙げることができる。これらの脂肪族第三級アミンの内では、トリメチルアミン及びトリエチルアミンが特に好ましい。芳香族第三級アミンとしては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、又は複合芳香環が窒素原子に少なくとも1個結合してなる第三級アミンを挙げることができ、具体的には、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジメチルトルイジン、ジエチルトルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、N-メチルジトリルアミン、N-エチルジトリルアミン、トリフェニルアミン等が挙げられる。脂環式第三級アミン類としては、窒素原子に炭素環が少なくとも1個結合してなる第三級アミンを挙げることができ、具体的にはジメチルアミノシクロヘキサン、ジシクロヘキシルアミノメタン、ジメチルアミノシクロオクタン、ジシクロオクチルアミノメタン、トリシクロヘキシルアミン、トリシクロオクチルアミン等が挙げられる。ポリアルキレンポリアミン類としては、分子中に少なくとも2個以上の第1アミノ基と少なくとも1個以上の第2アミノ基とを有する化合物が挙げられ、その代表的な例を挙げると、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナンエチレンデカミン、トリエチレンビス(トリメチレン)ヘキサミンである。これらのポリアルキレンポリアミン類は一種のみ用いてもよく二種以上を併用してもよい。アルカノールアミン類としては、水酸基を有するアミン類を挙げることができ、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチ

ルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等が挙げられる。これらのアルカノールアミン類は一種のみ用いてもよく二種以上を併用してもよい。第一級アミン等としては、前記の第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンの他、1以上の炭素環を有するジアミンも用いることができる。このようなジアミンとしては、例えば1,3-ジアミノシクロヘキシル、1,4-ジアミノシクロヘキシル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキサン、4,4'-ビス(パラアミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、1,3(又は2,4)-ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、オクタヒドロ-4,7-メタノインデン-1(2),5(6)-ジメタンアミン、2,2'-ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4,4'-オキシビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-スルホンビス(シクロヘキシルアミン)、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、及び2,4'-又は4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラアルキルジシクロヘキシルアルカンを挙げることができる。第一級アミン等としては、更にアルキレンジアミンも用いることができる。アルキレンジアミンの例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、及びプロピレンジアミン等を挙げることができる。

## 【0052】

エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等を使用でき、これらは単独で又は二種以上を併用して用いることができる。

## 【0053】

## ⑤ポリアミドポリアミン-エピハロヒドリン樹脂

本発明に用いられるポリアミドポリアミン-エピハロヒドリン樹脂としては、ポリアルキレンポリアミンと二塩基性カルボン酸又はその誘導体との縮合物にエピハロヒドリンを反応させることにより得られる。

## 【0054】

ポリアルキレンポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びイミノビスプロ

ピルアミン等を挙げることができる。二塩基性カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、及びドデカン二酸などの脂肪族二塩基性カルボン酸、並びにテレフタル酸、及びイソフタル酸等の芳香族二塩基性カルボン酸等が挙げられ、工業的には炭素数 5 ～ 1 0 の脂肪族二塩基性カルボン酸が好ましく、特に炭素数 5 ～ 8 の脂肪族二塩基性カルボン酸が好ましく、アジピン酸が更に好ましい。また、二塩基性カルボン酸誘導体としては、上記各酸の酸無水物、あるいは、上記各酸の、炭素数 1 ～ 5、特に炭素数 1 ～ 3 の低級アルコール（メチル、エチル、及びプロピル等の低級アルキル）エステルが挙げられるが、工業的にはグルタル酸メチルエステル、及びアジピン酸メチルエステルが好ましい。エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等を使用でき、これらは単独で又は二種以上を併用して用いることができる。

## 【 0 0 5 5 】

## ⑥両性澱粉

本発明に使用する両性澱粉は、前記のカチオン性澱粉にトリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、及びポリリン酸ナトリウム等のリン酸塩、又は尿素と正リン酸塩とを反応させて製造することができる。

## 【 0 0 5 6 】

## ⑦両性アクリルアミド系化合物

本発明に使用する両性アクリルアミド系化合物としては、カチオン性単量体、アニオン性単量体及びアクリルアミド類を共重合させるか、アニオン性アクリルアミド系化合物のホフマン転位又はマンニッヒ変性、又はポリアミンによるアミド交換反応により得られる。

## 【 0 0 5 7 】

本発明に使用する両性アクリルアミド系化合物を得る方法には、カチオン性単量体、アニオン性単量体及びアクリルアミド類を共重合させる方法が用いられる。ここで用いられるカチオン性単量体としては、上記カチオン性アクリルアミド系化合物に用いたカチオン性単量体が挙げられ、これらは単独でも用いられるが、二種以上併用することもできる。

## 【0058】

本発明で用いる両性アクリルアミド系化合物を得る際に用いるアクリルアミド類としては、前記カチオン性アクリルアミド系化合物に用いたアクリルアミド類が挙げられ、これらを一種又は二種以上併用することができる。また、水溶性を阻害しない程度に非イオン性単量体であるアクリルニトリル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル等を併用することができる。

## 【0059】

本発明で用いる両性アクリルアミド系化合物を得る際に用いるアニオン性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びシトラコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、スチレンスルホン酸、並びにビニルスルホン酸などの不飽和スルホン酸及びそれらの塩類、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは一種又は二種以上を併用することができる。

## 【0060】

本発明に用いられるマンニッヒ変性アクリルアミド系化合物は、アニオン性アクリルアミド系化合物をホルムアルデヒド及びアミン類を用いてマンニッヒ変性することにより得ることができる。

## 【0061】

アニオン性アクリルアミド系化合物は前記の両性アクリルアミド系化合物で挙げたアニオン性単量体及びアクリルアミド類から得ることができる。アニオン性単量体の使用量は、全単量体すなわちアニオン性単量体及びアクリルアミド類の合計に対し20モル%以下、好ましくは12モル%以下であるのが適当である。20モル%を越えるときは十分な濾水性向上効果が得られないことがある。マンニッヒ反応に用いられるアミン類としては上記カチオン性アクリルアミド系化合物に用いたアミン類が使用できる。マンニッヒ反応のマンニッヒ変性率としては1モル%以上、好ましくは、10モル%以上が適当である。これが、1モル%未満では十分な濾水性向上効果が得られないことがある。なお、ここでいうマンニッヒ変性率とは、アクリルアミド系化合物中のアミド基に対して用いられるホル

ムアルデヒド及びアミン類のモル％を示すものである。

【 0 0 6 2 】

カチオン性化合物、及び両性化合物において、カチオン性澱粉、両性澱粉、カチオン性アクリルアミド系化合物、両性アクリルアミド系化合物が好ましい。さらにカチオン性澱粉及び／又は両性澱粉並びにカチオン性アクリルアミド系化合物及び／又は両性アクリルアミド系化合物を併用することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

＜歩留り向上剤＞

本発明に係る歩留り向上剤は、珪酸ソーダ水溶液と鉍酸との反応によって得られ、 $\text{SiO}_2$  濃度 [C] が  $20 \sim 50 \text{ g/L}$ 、 $25^\circ\text{C}$  で測定される粘度が  $0.125 \times [\text{C}] \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上で且つ  $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下のシリカゾルを含有する。シリカゾルについては既に説明をした。

【 0 0 6 4 】

この歩留り向上剤は、前記シリカゾルの外に、この発明の目的を阻害しない限りにおいて、以下の「(3) 併用薬品」の欄に記載されたところの通常に使用されている他の製紙用薬品を何等制限無く含有することができる。

【 0 0 6 5 】

＜製紙方法＞

次に本発明の紙の製造方法について説明する。

【 0 0 6 6 】

本発明の製紙方法においては、シリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物とをパルプスラリーに添加して抄紙することを特徴とする。

【 0 0 6 7 】

(1) シリカゾルの添加率

本発明に係るシリカゾルの添加率は、パルプスラリー中のパルプを乾燥した時のその乾燥パルプの重量当たり、即ち対パルプ乾燥重量当たり、 $0.001 \sim 1\%$  であり、好ましくは  $0.002 \sim 0.3\%$  であり、更に好ましくは  $0.003 \sim 0.2\%$  である。ここで、添加率が  $0.001\%$  未満である場合には十分な効果が得られないことがある。一方、経済的な面からは、添加率が  $1\%$  を越えない

ことが好ましい。

#### 【0068】

カチオン性化合物及び／又は両性化合物の対パルプ乾燥重量当りの添加率は0.001～5%、好ましくは0.002～2%、更に好ましくは0.003～1.5%の範囲である。

#### 【0069】

本発明に係るシリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物との添加率（固形分重量比）の比はパルプの種類等により異なるが、通常10/1～1/100であり、好ましくは5/1～1/50である。

#### 【0070】

##### （2）添加方法

パルプスラリーに、本発明に係るシリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物とを添加する方法としては、両者を予め混合することにより得られる一体の液（この液は、本発明に係る歩留り向上剤の一例である。）として添加しても良いし、別体にして同時に添加し、あるいは相前後して順次に添加してもよいが、カチオン性化合物及び／又は両性化合物を添加した後にシリカゾルを添加するのが好ましい。

#### 【0071】

シリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物とを添加する場所としてはミキシングチェスト、マシンチェスト、種箱、ファンポンプ入口／出口、スクリーン入口／出口、及び白水ピット等が挙げられ、いずれの場所にも添加することができるが、カチオン性化合物及び／又は両性化合物は、種箱及び／又はファンポンプの入口／出口に添加し、シリカゾルは、ファンポンプ入口／出口、及び／又はスクリーン入口／出口に添加することが好ましい。

#### 【0072】

##### （3）併用薬品

又、通常に使用されている他の製紙用薬品は何等制限無く使用できる。例えば、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム及びポリアルミニウムシリケートサルフェート等の水溶性アルミニウム塩、酸化チタン、

クレー、タルク、炭酸カルシウム、ホワイトカーボン及び尿素樹脂等の填料、アニオン性アクリルアミド系化合物、メラミンホルマリン系樹脂、尿素ホルマリン系樹脂、ポリビニルアルコール及びカルボキシメチルセルロース等の紙力増強剤、溶液ロジンサイズ剤、酸性ロジンエマルションサイズ剤、中性ロジンエマルションサイズ剤、アルキルケテンダイマー系サイズ剤、アルケニルコハク酸無水物系サイズ剤、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、ビス脂肪酸アミド及び合成サイズ剤（アルケニルコハク酸のケン化物）等のサイズ剤、紙厚向上剤、染料、蛍光染料、スライムコントロール剤、並びに消泡剤等の紙及び板紙の製造で使用する添加物を必要に応じて使用することができる。

## 【0073】

また、従来から公知の歩留り向上剤及び濾水性向上剤も併用することができ、例えばアニオン性高分子量ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリエチレンオキシaid、スメクタイト、モンモリロナイト及びヘクトライト等のベントナイト類が挙げられる。

## 【0074】

本発明においては更に、サイズプレス、ゲートロールコーター、ビルブレードコーター、キャレンダー等により、澱粉、ポリビニルアルコール、染料、コーティングカラー、防滑剤、表面サイズ剤、ポリアクリルアミド系表面紙力剤等を必要に応じて紙及び板紙に塗布することもできる。

## 【0075】

## (4) パルプ原料、紙及び板紙の種類

上記種々の紙又は板紙を酸性から中性ないしアルカリ性のpH領域で製造するにあたって、パルプ原料として、クラフトパルプ及びサルファイトパルプなどの晒又は未晒化学パルプ、碎木パルプ及びサーモメカニカルパルプなどの晒又は未晒機械パルプ等の高収率パルプ、並びに新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙及び脱墨古紙などの古紙パルプの何れも使用することができる。又、上記パルプ原料と、石綿、ポリアミド、ポリエステル及びポリオレフィン等の何れかとの混合物も使用することができる。

## 【0076】

本発明による製紙方法は、酸性及び中性条件で行なわれる紙及び板紙等の製造において採用することができ、抄紙pH5～9の弱酸性～中性条件で行なうのが好ましい。

## 【0077】

前記紙及び板紙等としては例えば、印刷筆記用紙、コート原紙、PPC用紙、インクジェット用紙、情報用紙、圧着記録紙、書籍用紙、写真用原紙、印画紙、包装用紙、純白ロール紙、感圧原紙、感熱原紙、中質紙、難燃紙、新聞用紙、金属合紙、白板紙、石膏ボード原紙、ライナー、缶詰ライナー、中芯及び紙管原紙等を挙げることができる。

## 【0078】

## 【実施例】

以下、実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。又以下の例において部とあるのは特に断りのない限り、固形分量部を意味するものとする。

## 【0079】

なお、実施例、比較例における実験方法は以下の通りに行った。

a) シリカゾルの製造：図1に示すY字管反応装置で、絞り部の管径（内径）1.2mmの珪酸ソーダ水溶液供給管、同じく絞り部の管径（内径）1.4mmの硫酸供給管、排出口径（内径）6mmの装置を用い、各実施例、比較例記載の特定のシリカゾルを製造した。

## b) 粘度測定

東京計器製造所製BL型粘度計を使用して、No. 1ローター、60rpm及び25℃の測定条件で測定した。

## c) pH測定

東亜電波工業株式会社製 HM-50Vを使用して測定した。

## 【0080】

## &lt;シリカゾルの製造&gt;

濃度199.4g/Lの硫酸水溶液、0.97L/分、及びSiO<sub>2</sub>濃度289.6g/Lの珪酸ソーダ水溶液（SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O、モル比3.05）、1



、0.1 L/分の流量をY字管反応装置へ供給し、シリカゾル10 Lを得た。この時の反応部へ供給される硫酸及び珪酸ソーダ水溶液の流速は、各々、10.5 m/秒、14.9 m/秒で、排出時の流速は1.2 m/秒であった。得られたシリカゾルの $\text{SiO}_2$ 濃度は147.7 g/L、pHは1.4、粘度は4.8 mPa·s、液温度は32℃であった。

## 【0081】

このシリカゾルを液温度30℃で各々120分、及び200分の熟成（第1段熟成）をして得たシリカゾル液、85 mL採取し、水417 mLで希釈して、 $\text{SiO}_2$ 濃度25 g/L、pH1.98の希釈シリカゾルA、及びBを製造した。

## 【0082】

次に、希釈シリカゾルAを温度25℃それぞれ7日、及び28日の熟成（第2段熟成）をしてシリカゾルC、及びDを製造した。

## 【0083】

シリカゾルEはシリカゾルBを温度25℃で28日熟成して製造した。

## 【0084】

シリカゾルFは硫酸濃度68.2 g/L、 $\text{SiO}_2$ 濃度101.5 g/Lの珪酸ソーダ水溶液とした以外はシリカゾルBと同様に製造した。得られたシリカゾルの $\text{SiO}_2$ 濃度は52.4 g/Lであり、25℃で測定された粘度が2.3 mPa·sであった。

## 【0085】

シリカゾルA～Fの製造条件と物性値とを表1に示す。シリカゾルA～Fを紙の製造に供した。さらに、シリカゾルGとして市販のコロイダルシリカ（日産エカノーベル（株）製、BMA0）を、シリカゾルHとして市販のコロイダルシリカ（日産エカノーベル（株）製、BMA780）を紙の製造に供した。このシリカゾルG及びHの物性値を表1に示した。

## 【0086】

【表 1】

シリカゾル	反応時シリカゾル(第1段熟成)					希釈シリカゾル(第2段熟成)				
	SiO <sub>2</sub> 濃度 (g/L)	pH	熟成温度 (°C)	熟成時間 (分)	粘度 (mPa·s)	SiO <sub>2</sub> 濃度 (g/L)	pH	熟成温度 (°C)	熟成時間 (日)	粘度 (mPa·s)
A	147.7	1.4	30	120	7.0	25	1.98	-	-	3.1
B	147.7	1.4	30	200	11.4	25	1.98	-	-	5.5
C	147.7	1.4	30	120	7.0	25	1.98	25	7	3.2
D	147.7	1.4	30	120	7.0	25	1.98	25	28	5.9
E	147.7	1.4	30	200	11.4	25	1.98	25	28	46.7
F	52.4	1.4	30	200	2.3	25	1.98	-	-	2
	有効成分%	濃度20g/Lの粘度(mPa·s)	濃度50g/Lの粘度(mPa·s)	SiO <sub>2</sub> /A2O3						
G	15	2.8	3.5	100/0						
H	7.5	3.2	4.6	95/5						

【0087】

&lt;カチオン性、又は両性化合物の製造&gt;

カチオン性又は両性化合物として表2に示す化合物A～Hを紙の製造に供した

【0088】

【表2】

化合物	組成	商品名	メーカー
A	カチオン性澱粉	cato308	日本NSC株式会社
B	両性澱粉	cato3210	日本NSC株式会社
C	カチオン性アクリルアミド系化合物	ハイホールダー222	クリタ工業株式会社
D	両性アクリルアミド系化合物	DS473	日本PMC株式会社
E	両性アクリルアミド系化合物	DS477	日本PMC株式会社
F	ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン系化合物	WS525	日本PMC株式会社
G	高カチオン性化合物	AC890	日本PMC株式会社
H	アミン-エピクロロヒドリン系化合物	AC880	日本PMC株式会社

【0089】

## 実施例1

L-BKP（広葉樹晒クラフトパルプ）とN-BKP（針葉樹晒クラフトパルプ）の比が90/10である混合パルプをカナディアン・スタンダード・フリーネス400に叩解し、得られたパルプスラリー100部に炭酸カルシウム（奥多摩工業（株）製、商品名「TP-121」）10部、硫酸バンド0.5部、アルキルケテンダイマー系サイズ剤（日本PMC（株）製、商品名「AS263」）0.1部、化合物B 1部を順次に添加し、次いでシリカゾルA～D 0.03部を添加し、均一に分散させて製紙原料スラリーとした。この製紙原料スラリーのp

Hは8.0であった。得られた製紙原料スラリーをタッピ・スタンダード・シートマシンを用いて坪量 $65\text{ g/m}^2$ となるように抄紙し、続いて得られた湿紙を圧縮脱水し、 $100^\circ\text{C}$ で80秒間乾燥させた。

## 【0090】

このように抄紙して得られた中性紙を $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の条件で24時間調湿し、填料含有量を測定した。また抄紙時の白水の透過率を測定した。これらの結果を表3に示す。

## 【0091】

【表3】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
B	1.0	A	0.03	91.1	8.6
B	1.0	B	0.03	91.2	8.7
B	1.0	C	0.03	91.3	8.7
B	1.0	D	0.03	92.1	8.7

## 【0092】

尚、これらの測定は下記の方法に準じて行なった。

## 【0093】

填料含有率：JIS P-8128に準拠して測定した。填料が炭酸カルシウムの場合、測定値を1.78倍して炭酸カルシウム含有率とした。

## 【0094】

白水の透過率(RDDT)：TAPPI PAPERMAKERS CONFERENCE P171(1985)に記載されているModified Hercules Dynamic Drainage Testerと同様の装置(直径約7.5cmの容器にパルプスラリーを注ぎ、攪拌下、マットを形成しないように下部から空気を送り、攪拌及び送気を停止すると同時に濾過される構造を有する)を用いてパルプスラリー300mLを容器に注ぎ濾液70mLを採取し、620nmにおける透過率を測定し、ファーストパスリテンションの指標とした。すなわち透過率が高い程、濾液が清澄であることを示し、微細繊維や填料の歩留りが高いことを示すものである。

## 【0095】

尚、前記中性紙は、例えば印刷筆記用紙、コート原紙、PPC用紙、インクジェット用紙、情報用紙、書籍用紙等の一製造例に相当することがある。

## 【0096】

## 比較例 1

実施例 1 においてシリカゾル A の代わりにシリカゾル E～H を使用すること、又はシリカゾルを使用しないこと以外、同一条件で抄紙を行なった。得られた中性紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表 4 に示す。

## 【0097】

【表 4】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
B	1.0	E	0.03	81.9	7.7
B	1.0	F	0.03	76.6	7.1
B	1.0	G	0.03	81.6	7.6
B	1.0	H	0.03	85.9	7.9
B	1.0	なし	0	65.5	6.6

## 【0098】

## 実施例 2

実施例 1 において化合物 B 1 部の代わりに化合物 C を 0.02 部使用すること以外、同一条件で抄紙を行なった。得られた中性紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表 5 に示す。

## 【0099】

尚、前記中性紙は、例えば印刷筆記用紙、コート原紙、PPC用紙、インクジェット用紙、情報用紙、書籍用紙等の一製造例に相当することがある。

## 【0100】

【表 5】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
C	0.02	A	0.03	89.1	8.4
C	0.02	B	0.03	89.3	8.5
C	0.02	C	0.03	89.5	8.5
C	0.02	D	0.03	90.1	8.6

## 【0101】

## 比較例 2

実施例 2 においてシリカゾル A の代わりにシリカゾル E～H を使用すること、又はシリカゾルを使用しないこと以外、同一条件で抄紙を行なった。得られた中性紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表 6 に示す。

## 【0102】

【表 6】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
C	0.02	E	0.03	80.6	7.7
C	0.02	F	0.03	75.2	7.2
C	0.02	G	0.03	79.4	7.5
C	0.02	H	0.03	84.4	7.8
C	0.02	なし	0	70.2	6.8

## 【0103】

## 実施例 3

L-BKP (広葉樹晒クラフトパルプ)、N-BKP (針葉樹晒クラフトパルプ)、及び脱墨パルプの比が 70/10/20 である混合パルプをカナディアン・スタンダード・フリーネス 350 に叩解し、得られたパルプスラリー 100 部にタルク (日本タルク(株)製、商品名「タルク ND」) 20 部、硫酸バンド 1 部、ロジン系サイズ剤 (日本 PMC(株)製、商品名「AL120」) 0.3 部、化合物 A 0.5 部を順次に添加し、次いでシリカゾル A～D 0.05 部を添加し、均一に分散させて製紙原料スラリーとした。この製紙原料スラリーの pH は 5.5 であった。得られた製紙原料スラリーをタッピ・スタンダード・シートマシンを用いて坪量  $70 \text{ g/m}^2$  となるように抄紙し、続いて得られた湿紙を圧縮脱水し、 $100^\circ\text{C}$  で 100 秒間乾燥させた。このように抄紙して得られた弱酸性紙を  $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50% の条件で 24 時間調湿し、紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表 7 に示す。

## 【0104】

尚、前記弱酸性紙は、例えば印刷筆記用紙、コート原紙、PPC 用紙、インク

ジェット用紙、情報用紙、書籍用紙等の一製造例に相当することがある。

【0105】

【表7】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
A	0.5	A	0.05	89.1	14.8
A	0.5	B	0.05	89.4	14.8
A	0.5	C	0.05	89.5	14.8
A	0.5	D	0.05	89.8	14.9

【0106】

#### 比較例3

実施例3においてシリカゾルAの代わりにシリカゾルE～Hを使用すること、又はシリカゾルを使用しないこと以外、同一条件で抄紙を行なった。得られた弱酸性紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表8に示す。

【0107】

【表8】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
A	0.5	E	0.05	83.3	14.4
A	0.5	F	0.05	76.5	13.4
A	0.5	G	0.05	82.5	14.3
A	0.5	H	0.05	86.1	14.5
A	0.5	なし	0	71.7	12.6

【0108】

#### 実施例4

L-BKP（広葉樹晒クラフトパルプ）とN-BKP（針葉樹晒クラフトパルプ）の比が90/10である混合パルプをカナディアン・スタンダード・フリーネス450に叩解し、得られたパルプスラリー100部に炭酸カルシウム（奥多摩工業（株）製、商品名「TP-121」）20部、硫酸バンド1部、化合物A0.5部、化合物C～H（添加率は表9中に示す）、アルケニルコハク酸無水物系サイズ剤（日本PMC（株）製、商品名「AS280」）0.05部及びシリカゾルA0.02部を順次に添加し、均一に分散させて製紙原料スラリーとし

た。この製紙原料スラリーのpHは7.8であった。得られた製紙原料スラリーをタッピ・スタンダード・シートマシンを用いて坪量 $70\text{ g/m}^2$ となるように抄紙し、続いて得られた湿紙を圧縮脱水し、 $100^\circ\text{C}$ で100秒間乾燥させた。このように抄紙して得られた中性紙を $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の条件で24時間調湿し、試験に供した。紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表9に示す。

## 【0109】

尚、前記中性紙は、例えば印刷筆記用紙、コート原紙、PPC用紙、インクジェット用紙、情報用紙、書籍用紙等の一製造例に相当することがある。

## 【0110】

【表9】

化合物A (部)	化合物	添加率 (部)	シリカゾル	添加率 (部)	RDDT(%)	填料含有 率(%)
0.5	C	0.02	A	0.02	92.2	15.1
0.5	D	0.4	A	0.02	90.3	15.0
0.5	E	0.4	A	0.02	90.0	14.9
0.5	F	0.1	A	0.02	89.9	14.8
0.5	G	0.05	A	0.02	89.3	14.7
0.5	H	0.05	A	0.02	89.2	14.7
0.5	—	0	A	0.02	87.1	14.6

## 【0111】

## 比較例4

実施例4においてシリカゾルAの代わりにシリカゾルHを使用すること、又はシリカゾルを使用しないこと以外、同一条件で抄紙を行なった。得られた中性紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表10に示す。

## 【0112】



【表10】

化合物A (部)	化合物	添加率 (部)	シリカゾル	添加率 (部)	RDDT(%)	填料含有 率(%)
0.5	C	0.02	H	0.02	87.0	14.5
0.5	D	0.4	H	0.02	86.0	14.2
0.5	E	0.4	H	0.02	85.8	14.2
0.5	F	0.1	H	0.02	84.1	14.1
0.5	G	0.05	H	0.02	82.3	14.1
0.5	H	0.05	H	0.02	81.9	14.0
0.5	—	0	H	0.02	81.3	13.9
0.5	C	0.02	なし	0	78.9	13.6
0.5	D	0.4	なし	0	77.9	13.5
0.5	E	0.4	なし	0	77.4	13.5
0.5	F	0.1	なし	0	70.3	12.9
0.5	G	0.05	なし	0	68.9	12.8
0.5	H	0.05	なし	0	68.3	12.8
0.5	—	0	なし	0	58.1	12.1

## 【0113】

## 実施例5

段ボール古紙をパルプ濃度2%、カナディアンスタンダードフリーネス(CSF)370となるように叩解し、得られたパルプスラリー100部に硫酸バンド0.5部、化合物C~D1.0部、ロジン系サイズ剤(日本PMC(株)製、商品名「CC167」)0.3部、及びシリカゾルA 0.1部を順次に添加し、均一に分散させて製紙原料スラリーとした。この製紙原料スラリーのpHは6.1であった。得られた製紙原料スラリーをタッピ・スタンダード・シートマシンを用いて坪量80g/m<sup>2</sup>となるように抄紙し、続いて得られた湿紙を圧縮脱水し、110℃で90秒間乾燥させた。

## 【0114】

このように抄紙して得られた手抄き紙を23℃、相対湿度50%の条件で24時間調湿し、試験に供した。紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表11に示す。尚、この実施例においては填料を使用していないが、原料のダンボール古紙中には10.2%の灰分(填料)が含まれていた。

## 【0115】

上記手抄き紙は石膏ボード原紙、ライナー、中芯及び紙管原紙等の一製造例に

相当することがある。

【0116】

【表11】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
C	1.0	A	0.1	84.1	8.7
D	1.0	A	0.1	83.0	8.8

【0117】

#### 比較例5

実施例5においてシリカゾルAの代わりにシリカゾルHを使用すること、又はシリカゾルを使用しないこと以外、同一条件で抄紙を行なった。得られた手抄き紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表12に示す。

【0118】

【表12】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
C	1.0	H	0.1	79.8	8.4
D	1.0	H	0.1	77.6	8.3
C	1.0	なし	0	66.7	6.8
D	1.0	なし	0	64.7	6.7

【0119】

#### 実施例6

実施例3のシリカゾルAを使用する場合において、硫酸バンド添加率を0.5部、又は2部と変えること以外同一条件で抄紙を行なった。これらの製紙原料スラリーのpHは硫酸バンド0.5部の場合がpH6.5、硫酸バンド2部の場合がpH4.5であった。得られた手抄き紙の填料含有量を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表13に示す。尚、前記手抄き紙は、例えば印刷筆記用紙、コート原紙、PPC用紙、インクジェット用紙、情報用紙、書籍用紙等の一製造例に相当することがある。

【0120】

【表 13】

硫酸バンド(部)	化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	RDDT(%)	填料含有率(%)
0.5	A	0.5	A	0.05	91.6	15.1
1	A	0.5	A	0.05	89.1	14.8
2	A	0.5	A	0.05	86.7	14.6

## 【0121】

## 実施例 7

実施例 2 のシリカゾル A を使用する場合において、表 14 に示す通り、化合物 C とシリカゾル A の添加順序を変えること、又は、化合物 C の添加後に家庭用ミキサーにて 10 秒間強撈拌した後にシリカゾル A を添加する以外、同一条件で抄紙を行なった。得られた中性紙の填料含有量を測定した結果、地合い指数を測定した結果及び抄紙時の白水の透過率を測定した結果を表 14 に示す。

## 【0122】

尚、地合い指数は野村商事(株)製フォーメーションテスター FMT 2000 を使用して測定した。数値が小さい程、紙の地合いが良いことを表す。

## 【0123】

尚、前記中性紙は、例えば印刷筆記用紙、コート原紙、PPC 用紙、インクジェット用紙、情報用紙、書籍用紙等の一製造例に相当することがある。

## 【0124】

【表 14】

化合物	添加率(部)	シリカゾル	添加率(部)	添加順序	ミキサー使用	RDDT(%)	填料含有率(%)	地合い指数
C	0.02	A	0.03	化合物→シリカゾル	なし	89.1	8.4	36.5
C	0.02	A	0.03	化合物→シリカゾル	あり	89.0	8.4	33.3
C	0.02	A	0.03	シリカゾル→化合物	なし	86.0	8.0	39.1

## 【0125】

## 実施例 8

実施例 1 において化合物 B の代わりに化合物 A を用い、シリカゾル A を用いることの外は、同一の条件で抄紙を行った。得られた中性紙の填料含有率は 8.5

%であり、抄紙時の白水の透過率（R D D T）は90.5%であった。

【0126】

〈考察〉

実施例2及び実施例7の比較により、カチオン性化合物及び／又は両性化合物を先に添加し、シリカゾルを後に添加した方が歩留り効果が優れることが判る。さらにカチオン性化合物及び／又は両性化合物を添加後にせん断力を加えた後にシリカゾルを添加すると紙の地合いが良くなることが判る。

【0127】

実施例3及び実施例6の比較により、硫酸バンド添加率が少なく、pHが高い方が歩留り効果が優れることが判る。

【0128】

実施例1、実施例2及び実施例8の比較より、カチオン性化合物及び／又は両性化合物として両性澱粉又はカチオン性澱粉がカチオン性アクリルアミド系化合物又は両性アクリルアミド系化合物より優れることが判る。

【0129】

実施例4より、カチオン性澱粉及び／又は両性澱粉に加えて他のカチオン性化合物及び／又は両性化合物を併用すると歩留り効果が向上することが判る。カチオン性澱粉及び／又は両性澱粉と併用するカチオン性化合物及び／又は両性化合物としてはカチオン性アクリルアミド系化合物、両性アクリルアミド系化合物の効果が優れることが判る。

【0130】

【発明の効果】

本発明によると、特定の濃度と粘度とを有するシリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物とを併用することによって、優れた歩留り向上効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、Y字管反応装置を示す説明図である。

【符号の説明】

1, 2 原料供給管

1 a, 2 a 絞り部

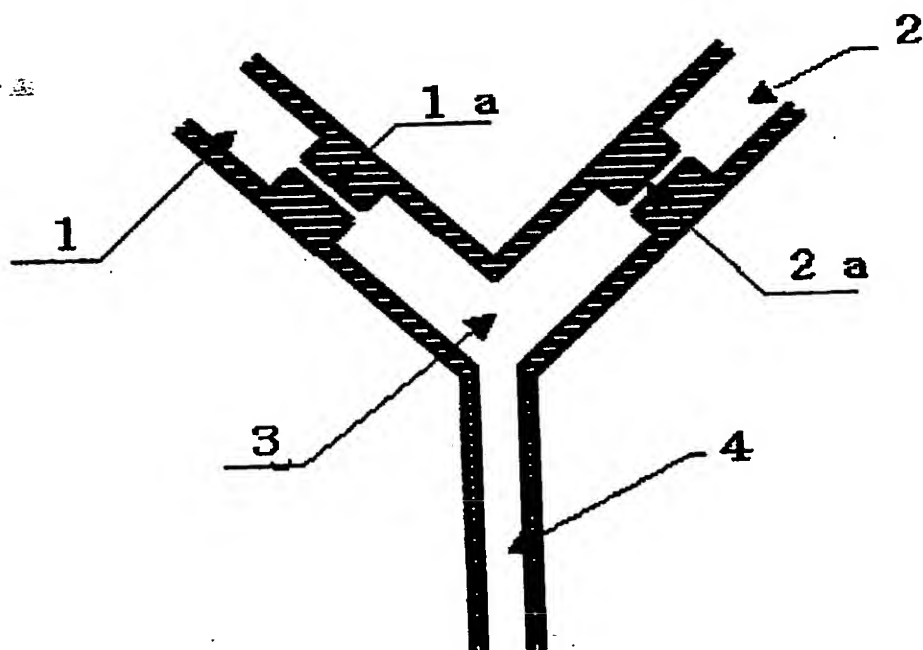
3 合流部

4 排出管

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製紙工程での歩留りの向上。

【解決手段】 特定の濃度と粘度を有するシリカゾルを含有する歩留り向上剤及び前記シリカゾルとカチオン性化合物及び／又は両性化合物を製紙工程で併用する製紙方法である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-101857

受付番号

50200483848

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 4月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 4月 3日

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000109635]

1. 変更年月日 1996年11月28日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区外神田6丁目2番8号  
氏 名 日本ピー・エム・シー株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月21日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋本町3丁目3番6号  
氏 名 星光PMC株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003182]

1. 変更年月日 1994年 4月 6日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 山口県徳山市御影町1番1号  
氏 名 株式会社トクヤマ
2. 変更年月日 2003年 4月23日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県周南市御影町1番1号  
氏 名 株式会社トクヤマ